

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-124767

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/16	NHG		C 0 8 G 59/16	NHG
59/18	NLE		59/18	NLE
59/32	NHP		59/32	NHP
	NHQ			NHQ
C 0 8 K 5/00	NKY		C 0 8 K 5/00	NKY
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-285086

(22)出願日 平成7年(1995)11月1日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 秋本 聡

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 河本 憲治

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 鶴川 直一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物

(57)【要約】

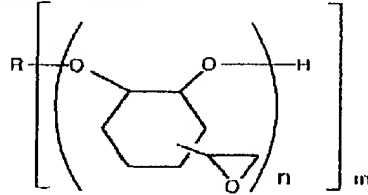
【課題】本発明は、多層プリント配線板の耐熱性を低下させる問題点を解消するために、耐熱性樹脂組成物からなる樹脂絶縁層を形成することにより、高耐熱性で、かつ信頼性の高い多層プリント配線板を提供することにある。

【解決手段】上記課題を達成するために、まず請求項1においては、多層プリント配線板の層間絶縁層樹脂として、紫外線硬化性樹脂(A)と、光重合開始剤(B)と、希釈剤(C)と、一分子中に3個以上のエポキシ基を有する2種類のエポキシ化合物からなり、一つが脂環式エポキシ類化合物であり、もう一つが芳香族環を含む構造のエポキシ類化合物(D)と、からなることを特徴とする、光硬化性及び熱硬化性の多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物としたものであり、また、請求項2においては、前記脂環式エポキシ類化合物と芳香族環を含むエポキシ類化合物の配合比を4:1~1:1(重量比)としたものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】感光性耐熱樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)と、光重合開始剤(B)と、希釈剤(C)と、一分子中に3個以上のエポキシ基を有する2種類のエポキシ化合物からなる熱硬化性成分を含んでなり、該エポキシ化合物の一つが脂環式エポキシ類化合物であり、もう一つが芳香族環を含む構造のエ*



m及びnは自然数、Rはアルキル基またはアミンを示す。

に示す構造を有することを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板およびその製造方法に関するものであり、特に、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層によって層間絶縁された多層プリント配線板を形成するための絶縁層樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。

【0003】従来、多層プリント配線板としては、例えば内装回路を接続し導通せしめた多層プリント配線板が代表的なものであった。しかしながら、このような多層プリント配線板は、複数の内装回路をスルーホールを介して接続導通させたものであるため、配線回路が複雑になりすぎて高密度化あるいは高速化を実現することが困難であった。

【0004】このような問題点を克服することのできる多層プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板が開発されている。この多層プリント配線板は、超高密度化と高速化に適合したものであるが、欠点は有機絶縁膜上に無電解めっき膜を信頼性よく形成させることが困難なことであった。

【0005】このため、かかる多層プリント配線板においては、導体回路を、蒸着やスパッタリングなどのPVD法もしくは前記PVD法と無電解めっき及び電解めっ

2

*ボキシ類化合物(D)と、からなることを特徴とする希アルカリ溶液に現像可能な光硬化性および熱硬化性の多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物。

【請求項2】前記脂環式エポキシ類化合物と芳香族環を含むエポキシ類化合物の配合比が4:1~1:1(重量比)であることを特徴とする請求項1記載の多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物。

【請求項3】前記脂環式エポキシ類化合物が、【化1】

※きとの併用法で形成していたが、このようなPVD法による導体回路形成方法は生産性が劣り、コストが高い点にあった。

【0006】最近、このような有機絶縁膜上に無電解めっき膜を信頼性よく形成する方法として、樹脂絶縁層中に酸化剤などに可溶な成分を混合し溶解除去することによって、無電解めっき膜に接する樹脂表面を荒らす方法が提案されている。たとえば、特開昭64-47095にあるように耐熱性の樹脂絶縁層をマトリックスとして、樹脂層中に酸化剤に可溶のエポキシ樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリエステル樹脂などの樹脂と、酸化剤に不溶の樹脂や無機フィラーの混合により、樹脂絶縁層の表面を酸化剤で荒らして無電解めっき膜形成のアンカー効果を高めたものなどが提案されている。また、特開昭61-276875のように、耐熱性絶縁樹脂分子内にジエン系ゴム成分などを組み込むことにより、無電解めっき膜との接着性を向上させる方法なども提案されている。

【0007】しかしながら、これらの方法では耐熱性の樹脂絶縁層に対して酸化剤などで溶解させる樹脂粒子やゴム成分などの樹脂改質剤自体の耐熱性が劣っているため、結果として形成された樹脂絶縁層の耐熱性を低下させることが問題となっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のごとき従来の多層プリント配線板の有する問題点を解消するために、耐熱性樹脂からなる樹脂絶縁層を形成することによって、高耐熱性で、かつ信頼性の高い多層プリント配線板を容易にかつ安価に提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明において、上記課題を達成するために、まず請求項1においては、多層プ

リント配線板の層間絶縁層樹脂として、感光性耐熱樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)と、光重合開始剤(B)と、希釈剤(C)と、一分子中に3個以上のエポキシ基を有する2種類のエポキシ化合物からなる熱硬化性成分を含んでなり、該エポキシ化合物の一つが脂環式エポキシ類化合物であり、もう一つが芳香族環を含む構造のエポキシ類化合物(D)と、からなることを特徴とする、希アルカリ溶液に現像可能な光硬化性および熱硬化性の多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物としたものである。

【0010】また、請求項2においては、前記脂環式エポキシ類化合物と芳香族環を含むエポキシ類化合物の配合比を4:1~1:1(重量比)としたものである。

【0011】さらにまた、請求項3においては、前記脂環式エポキシ類化合物が(化1)に示す構造を有することを特徴とする多層プリント配線板用絶縁層樹脂組成物としたものである。

【0012】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の感光性耐熱樹脂成分である、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)において、ビスフェノール成分の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)

プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル等が挙げられる。

【0013】また、不飽和モノカルボン酸の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0014】また、飽和または不飽和多塩基酸無水物の具体例としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

【0015】更に、本発明の樹脂組成物を構成する光重合開始剤(B)としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類や、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類や、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、等のベンゾインエーテル類や、ベンジルジメチルケタール、チオキサゾン、2-クロロチオキサゾン、2,4-ジエチルチオキサゾン、2-メチルチオキサゾン、2-イソプロピルチオキサゾン等のイオウ化合物や、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類や、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキサイド等の有機過酸化化合物や、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられる。これらの化合物は、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせ用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させ得るような化合物を添加することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせ使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の第三級アミンを挙げることができる。

5

【0016】また、本発明における樹脂組成物の溶液の調製に適した希釈剤(C)としては、通常の汎用溶剤、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、テトラリン、ジメチルホルムアミド、ノルマルメチルピロリドン等が挙げられる。

【0017】本発明における熱硬化性成分である2種類のエポキシ化合物(D)としては、一つが脂環式エポキシ類化合物であり、もう一つが芳香族環を含む構造のエポキシ類化合物からなることが望ましい。芳香族環を含む構造のエポキシ類化合物の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂や、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を少なくとも3個以上有する化合物等が挙げられる。また、脂環式エポキシ類化合物の具体例としては、シクロヘキセンオキシドの各種誘導体や前記芳香族エポキシ類の水素添加化合物や、請求項3に示す構造のエポキシ化合物などが挙げられる。

【0018】上記2種類のエポキシ化合物の配合比としては、脂環式エポキシ類化合物と芳香族環を含む構造のエポキシ類化合物の配合比が、4:1~1:1(重量比)であることが好ましく、さらには、2.5:1~1.5:1(重量比)であることが特に好ましい。脂環式エポキシ類化合物と芳香族環を含む構造のエポキシ類化合物の配合比が上記の範囲外であると、ガラス転移温度(Tg)が極端に下がり耐熱性が低下したり、また、めっき接着強度(ピール強度)が低下して無電解めっき膜を信頼性よく形成することが困難になる可能性がある。

【0019】また、上記感光性樹脂組成物中には、必要に応じて、例えば、フッ素樹脂やポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機質充填剤、あるいはシリカやタルク、アルミナ、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウムなどの無機質充填剤を配合することができる。

【0020】さらに、上記感光性樹脂組成物中には、必要に応じて、エポキシ基硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、難燃化剤等の添加剤や着色用顔料等を添加することが可能である。

【0021】

【発明の実施の形態】次に多層プリント配線板の製造方法について具体的に説明する。本発明は、まず導体回路

6

を形成した基板上に、上記の感光性樹脂絶縁層を形成することにより始まる。本発明に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

【0022】導体回路を形成した基板に前記樹脂絶縁層を形成する方法としては、例えば上記感光性樹脂組成物を、例えばローラーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法などの各種手段により塗布する方法、あるいは前記混合液をフィルム状に加工した樹脂フィルムを貼付する方法を適用することができる。また、本発明における前記樹脂絶縁層の好適な厚さは通常20~100μm程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【0023】上記感光性樹脂組成物を塗布、乾燥させた後、次いで、このようにして得られた被膜の上にネガフィルムをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、更に弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出する。本発明における光による硬化に適したものとしては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプあるいはメタルハライドランプ等のランプから発振される光が挙げられる。また、本発明で述べるアルカリ性溶液としては炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、ジエタノールアミン水溶液、トリエタノールアミン水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などがあげられる。なかでも炭酸ナトリウム水溶液は適度なアルカリ性を有し、作業環境的にも水酸化ナトリウムなどの強アルカリと違って安全であり特に好ましい。

【0024】アルカリ現像後、耐アルカリ性を向上させるために、加熱してエポキシ硬化処理を施すことが望ましい。本発明の樹脂組成物においては、加熱処理を行うことにより、強アルカリ水に対する耐久性が著しく向上するばかりでなく、ガラス、銅等の金属に対する密着性、耐熱性、表面硬度等の諸性質も向上する。

【0025】本発明の多層プリント配線板は、前記樹脂絶縁層の表面を酸、あるいは酸化剤を用いて粗面化処理した後、無電解めっき及び電解めっきを施すことにより、導体回路を形成することにより製造される。この無電解めっきの方法としては、例えば無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっきのいずれか少なくとも一種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解めっきあるいは電解めっきを行ったり、はんだをコートしたりすることもできる。

【0026】なお、本発明によれば、従来知られたプリント配線板について行われている種々の方法で導体回路

を形成することができ、例えば基板に無電解めっき及び電解めっきを施してから回路をエッチングする方法や無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

【0027】本発明の樹脂組成物により絶縁層を形成することにより、無電解めっき膜を信頼性よく形成させた多層プリント基板配線板を容易にかつ安価に提供することができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の多層プリント配線板を製造する実施例について説明する。

〈実施例1〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165（mg KOH/g）の紫外線硬化性樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP-3150（ダイセル化学社製）20重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂EON-4400（日本化薬製）5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770（富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m）10重量部、分散剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、消泡剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265（チバガイギー社製）4重量部を混合し、エチルセルソルブアセテート20重量部を添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0029】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコートを用いて、脱脂洗浄した銅張りガラスエポキシ基板に約50 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを介して2000mJ/cm²で密着露光し、炭酸ナトリウムの1%水溶液にて30℃で1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オーブを用いて、180℃で3時間加熱硬化処理を行い、樹脂絶縁層を形成した。

【0030】上記樹脂絶縁層を形成した基板を、膨潤液（シプレイ社製）に50℃で15分、過マンガン酸カリウム/水酸化ナトリウムの混合溶液に70℃で5分間浸漬して樹脂絶縁層の表面を粗面化し、その後中和溶液（シプレイ社製）に浸漬して水洗した。

【0031】次に、樹脂絶縁層の表面が粗面化された基板にパラジウム触媒（シプレイ社製）層を形成し、アクセラレータ（シプレイ社製）により表面を活性化させた後、無電解めっき液（シプレイ社製）に30分間浸漬して、更に電解めっき液（硫酸銅）に1A/dmの電流を流しながら2時間浸漬して厚さ25 μ mの銅めっきを施し、プリント配線板を得た。

【0032】〈実施例2〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165（mg KOH/g）の紫外線硬化性樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP-3150（ダイセル化学社

製）17.5重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂EON-4400（日本化薬社製）7.5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770（富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m）10重量部、分散剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、消泡剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265（チバガイギー社製）4重量部を混合し、その混合物に対して20重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0033】〈実施例3〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165（mg KOH/g）の紫外線硬化性樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP-3150（ダイセル化学社製）15重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂EON-4400（日本化薬社製）10重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770（富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m）10重量部、分散剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、消泡剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265（チバガイギー社製）4重量部を混合し、その混合物に対して20重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0034】〈実施例4〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165（mg KOH/g）の紫外線硬化性樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP-3150（ダイセル化学社製）17.5重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂HP7200H（大日本インキ社製）7.5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770（富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m）10重量部、分散剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、消泡剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265（チバガイギー社製）4重量部を混合し、その混合物に対して20重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0035】〈実施例5〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165（mg KOH/g）の紫外線硬化性樹脂40重量部、脂

環式エポキシ樹脂EHP E-3150 (ダイセル化学社製) 1.5重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂HP7200H (大日本インキ社製) 1.5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770 (富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m) 1.0重量部、分散剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、消泡剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265 (チバガイギー社製) 4重量部を混合し、その混合物に対して2.0重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0036】〈実施例6〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート (リポキシVR-90、昭和高分子社製) と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165 (mg KOH/g) の紫外線硬化性樹脂4.0重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP E-3150 (ダイセル化学社製) 12.5重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂HP7200H (大日本インキ社製) 12.5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770 (富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m) 1.0重量部、分散剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、消泡剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265 (チバガイギー社製) 4重量部を混合し、その混合物に対して2.0重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0037】〈実施例7〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート (リポキシVR-90、昭和高分子社製) と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165 (mg KOH/g) の紫外線硬化性樹脂4.0重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP E-3150 (ダイセル化学社製) 1.5重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂MY-9512 (旭チバ社製) 1.0重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770 (富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m) 1.0重量部、分散剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、消泡剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265 (チバガイギー社製) 4重量部を混合し、その混合物に対して2.0重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0038】〈実施例8〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート (リポキシVR-90、昭和高分子社製) と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165 (mg

g KOH/g) の紫外線硬化性樹脂4.0重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP E-3150 (ダイセル化学社製) 2.0重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂MY-9512 (旭チバ社製) 5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770 (富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m) 1.0重量部、分散剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、消泡剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265 (チバガイギー社製) 4重量部を混合し、その混合物に対して2.0重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0039】〈比較例1〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート (リポキシVR-90、昭和高分子社製) と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165 (mg KOH/g) の紫外線硬化性樹脂4.0重量部、脂環式エポキシ樹脂EHP E-3150 (ダイセル化学社製) 2.5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770 (富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m) 1.0重量部、分散剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、消泡剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265 (チバガイギー社製) 4重量部を混合し、その混合物に対して2.0重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0040】〈比較例2〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート (リポキシVR-90、昭和高分子社製) と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165 (mg KOH/g) の紫外線硬化性樹脂4.0重量部、芳香環を含むエポキシ樹脂ECON-4400 (日本化薬社製) 2.5重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770 (富士シリシア化学製、平均粒径5 μ m) 1.0重量部、分散剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、消泡剤 (BYK-CHEMIE社製) 0.5重量部、光重合開始剤ダロキュア-4265 (チバガイギー社製) 4重量部を混合し、その混合物に対して2.0重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0041】〈比較例3〉ビスフェノールA型エポキシアクリレート (リポキシVR-90、昭和高分子社製) と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約165 (mg KOH/g) の紫外線硬化性樹脂4.0重量部、芳

1.1

香環を含むエポキシ樹脂（大日本インキ社製）25重量部、シリカゲル微粉末サイリシア770（富士シリシア化学製、平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）10重量部、分散剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、消泡剤（BYK-CHEMIE社製）0.5重量部、光重合開始剤ダロキユアー4265（チバガイギー社製）4重量部を混合し、その混合物に対して20重量部のエチルセルソルブアセテートを添加して攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。この感光性絶縁樹脂溶液を用い、以下感光性絶縁樹脂溶液の塗布以降電解銅めっきまで、実施例1と同様の方法で処理を行い、プリント配線板を得た。

【0042】上述したようにして製造されたプリント配線板の絶縁樹脂層と銅めっき層との接着強度をJISC-6481の方法で測定したところ、ピール強度は（表1）に示す結果となった。また、ガラス転移温度の測定も同時に行ったがいずれも良好な結果を得た。

【0043】

【表1】

	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	めっきピール強度 (Kg/cm)
実施例1	190	1.0
実施例2	185	1.1
実施例3	185	1.2
実施例4	190	1.0
実施例5	185	1.2
実施例6	180	1.4
実施例7	190	1.0
実施例8	185	1.2
比較例1	195	0.2
比較例2	130	1.1
比較例3	145	1.0

1.2

【0044】上記（表1）から明らかなように、実施例1～8は目的の諸物性、すなわち耐熱性かつ無電解めっき接着性の優れた特性を達成できたが、比較例1では、耐熱性の値は十分なものの、めっきピール強度が低く、無電解めっき膜を信頼性よく形成させることが困難であった。また比較例2及び比較例3では、逆に無電解めっき膜は信頼性よく形成させることができるもののガラス転移温度が低く、十分な耐熱性を得られるに至らなかった。

【0045】以上の結果より、本発明の樹脂組成物は、耐熱性かつ無電解めっき接着性の優れたアルカリ現像型感光性樹脂絶縁膜を提供できることが判明した。

【0046】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物により樹脂絶縁層を形成することにより、高耐熱性、かつ接着性の優れた導体回路を有する高信頼性の多層プリント配線板を容易にかつ安価に提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08L 63/10

G03F 7/032

H05K 3/46

識別記号

NJW

501

庁内整理番号

F I

C08L 63/10

G03F 7/032

H05K 3/46

NJW

501

T

技術表示箇所

(72)発明者 松本 陽美

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内